

# SEP 2 6 2001 5 5 5 262

# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Naoki HARA, et al.

Serial No.: 09/897,116

Group Art Unit: 1745

H

Filed: July 03, 2001

Examiner:

4

For: SOLID OXIDE FUEL CELL HAVING PEROVSKITE SOLID ELECROLYTES

# TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT(S) RECEIVED

Honorable Commissioner for Patents and Trademarks Washington, D. C. 20231

SEP 2 8 2001

TC 1700

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the following application(s):

Japanese Patent Application No. 2000-202262, filed July 4, 2000

Japanese Patent Application No. 2001-184558, filed June 19, 2001

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

Cameron-K.-Weiffenbach

Registration No. 44,488

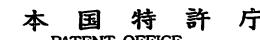
600 13<sup>th</sup> Street, N.W. Washington, DC 20005-3096

(202) 756-8000 CKW:mlw

Date: September 25, 2001 Facsimile: (202) 756-8087



日



PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

July 3,2001 09/897,116 Naok: Hara, Hal.

Ma Dermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2000年 7月 4日

出 願 番 号 Application Number:

特願2000-202262

日産自動車株式会社

RECEIVED

SEP 2 8 2001

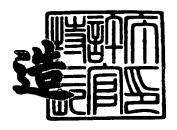
TC 1700

2001年 3月16日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office



川耕



【書類名】

特許願

【整理番号】

NM99-01326

【提出日】

平成12年 7月 4日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H01M 8/14

【発明の名称】

固体電解質型燃料電池

【請求項の数】

8

【発明者】

【住所又は居所】

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式

会社 内

【氏名】

原

直 樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式

会社 内

【氏名】

宗 像 文 男

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式

会社 内

【氏名】

岩 崎 靖 和

【特許出願人】

【識別番号】

000003997

【住所又は居所】

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

【氏名又は名称】

日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】

100077610

【住所又は居所】

東京都中央区銀座二丁目14番5号 第27中央ビル

6階

【弁理士】

【氏名又は名称】

小 塩 豊

【電話番号】

03-5565-5311

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

003137

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

要

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9710859

【プルーフの要否】

# 【書類名】 明細書

# 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペロブスカイト 型化合物固体電解質の層を含む固体電解質型燃料電池において、該ペロブスカイト 型化合物固体電解質の層と空気極との間に、該固体電解質型燃料電池の使用条件下で、電解質の伝導担体であるイオン , 電子, ホール からなる伝導のうち、ホール による伝導の割合が、該ペロブスカイト型化合物固体電解質よりも小さい電解質の層を介在させたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 ペロブスかれ 型化合物固体電解質の層を含む固体電解質型燃料電池おいて、該ペロブスかれ 型化合物固体電解質の層と燃料極との間に、該固体電解質型燃料電池の使用条件下で、電解質の伝導担体であるが、、電子、 まール からなる伝導のうち、電子による伝導の割合とプロトンによる伝導の割合の和が、該ペロブスかれ 型化合物固体電解質よりも小さい電解質の層を介在させたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 ペロプスカイト 型化合物固体電解質の層を含む固体電解質型燃料電池あって、該ペロプスカイト 型化合物固体電解質の層と空気極との間に、該固体電解質型燃料電池の使用条件下で、電解質の伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合が、該ペロプスカイト型化合物固体電解質よりも小さい電解質の層を介在させ、且つ、該ペロプスカイト型化合物固体電解質の層と燃料極との間に、該固体電解質型燃料電池の使用条件下で、電解質の伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、電子による伝導の割合とプロトンによる伝導の割合の和が、該ペロプスカイト型化合物固体電解質よりも小さい電解質の層を介在させたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 請求項1ないし3における固体電解質型燃料電池のペロブスカイト型化合物固体電解質の層と空気極との間、あるいはペロブスカイト型化合物固体電解質の層と燃料極との間、あるいは、ペロブスカイト型化合物固体電解質の層と両電極との間に介在させる電解質の層の酸素イオン伝導量の逆数が、該ペロブスカイト型化合物固体電解質の層の酸素イオン伝導量の逆数に比べて小さくなる層厚であるもの

したことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 請求項1における固体電解質型燃料電池のペロブスカイト 型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の層厚は、

へ。ロブスが小型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の酸素が、伝導量の逆数をRc、

ペロブスカイト 型化合物固体電解質の層の酸素イオン 伝導量の逆数をRp、

^゚ロプスカイト型化合物固体電解質の層の伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる 伝導のうち、酸素イオンによる伝導の割合をT0i、

ペ<sup>®</sup>ロデスかけ 型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の伝 導担体である付か, 電子, ホール からなる伝導のうち、ホール による伝導の割合をTh・ + としたときに、

 $Rc < [[(1-Th^+)/T0i]-1] \times Rp$ 

の条件を満たす層厚であるものとしたことを特徴とする請求項1に記載の固体電 解質型燃料電池。

【請求項6】 請求項2における固体電解質型燃料電池のペロプスカイト 型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の層厚は、

ペロブスカイト型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の酸素が、伝導量の逆数をRa、

ペロブスカイト 型化合物固体電解質の層の酸素イオン 伝導量の逆数をRp、

へ° ロブ スカイト 型化合物固体電解質の層の伝導担体であるイオン , 電子, ホール からなる 伝導のうち、酸素イオン による伝導の割合をT0i 、

ペプロプスが 型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の伝 導担体である付ン 、電子、 ホール からなる伝導のうち、電子による伝導の割合を Te 、

ペロプスカイト型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の伝 導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、プロンによる伝導の割合を THi したときに、

 $Ra < [[(1-Te^--THi)/TOi] -1] \times Rp$ 

の条件を満たす層厚であるものとしたことを特徴とする請求項2に記載の固体電

# 解質型燃料電池。

【請求項7】 請求項3における固体電解質型燃料電池のペロブスカイト 型化合物固体電解質の層と空気極および燃料極との間に介在させた電解質の層の層厚は

へ。ロデスかけ型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の酸素が、伝導量の逆数をRc、

ペロブスカイト 型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質層の層の

酸素付ン伝導量の逆数をRa、

ペロブスカイト 型化合物固体電解質の層の酸素イオン 伝導量の逆数をRp、

ペロブスカイト 型化合物固体電解質の層の伝導担体であるイオン , 電子, ホール からなる 伝導のうち、酸素イオン による伝導の割合をTOi 、

ペロプスが 型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の伝導担体であるイガン,電子,ホールからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合と、ペロプスが 型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の伝導担体であるイガン,電子,ホールからなる伝導のうち、電子とプロンによる伝導の割合の和のうちの大きい方の値をTb、

としたときに、

 $Rc+Ra < [[(1-Tb)/T0i]-1] \times Rp$ 

の条件を満たす層厚であるものとしたことを特徴とする請求項3に記載の固体電 解質型燃料電池。

【請求項8】 請求項1ないし7における $^{\circ}$  ロ えが 型化合物固体電解質が、組成式 $\text{La}_{2-x-y}\text{Ln}_{x}\text{A}_{y}\text{Ga}_{1-z}\text{Bz0}_{3-0.5(x+y+z)}$  (ここでLnはLy,Yb,Gd,Sm,Nd からなる元素から選ばれた1種以上、A はSr,Ba,Caからなる元素から選ばれた1種以上、B はMg,Zn からなる元素から選ばれた1種もしくは2種、x : 0.05-0.15、y : 0.05-0.15、z : 0.05-0.25)で表されるLaGa系 $^{\circ}$  ロ えが 型化合物からなる固体電解質であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

# 【発明の属する技術分野】

本発明は、ペロブスカイト型化合物固体電解質の層を含む固体電解質型燃料電池(以下、SEFC)に関するものである。

[0002]

# 【従来の技術】

従来の固体電解質型燃料電池(SEFC)の作動温度は、およそ1000℃と高温であるため、SEFCの運転の安定性や信頼性、耐高温材料の高コスト などの課題を抱えていた。このため、SEFCの低温作動化が重要な課題としてとりあげられ、低温作動化を実現するための材料開発、特に低温作動化の鍵となる固体電解質材料の開発が精力的に行われている。

[0003]

近年、報告された組成式 $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-d}$ で表されるLaGa系 $^\circ$   $D^\circ$   $\Lambda$ か 型 化合物固体電解質(T. Ishihara,等;J. Am. Chem. Soc.,116,3801—3803(1994)等)は、低温での酸素 dv 伝導性に優れており、SEFCの低温作動化に有効な電解質材料として注目されている。そのLaGa系電解質を利用した技術として、特開平9—161824号公報では、LaGa系電解質に適した燃料極,空気極の材料を示し、低温でも優れた発電特性を示すSEFCとその製造方法を提案している。また、新しいLaGa系電解質材料として、組成式 $La_{2-x-y}Ln_xA_yGa_{1-z}BzO_{3-0.5}(x+y+z)$ (ここでLnは,Yb,Gd,Sm,Nd 、 A はSr,Ba,Ca、 B はMg,Zn 、 x: 0.05-0.15 、 y: 0.05-0.15

[0004]

# 【発明が解決しようとする課題】

固体電解質型燃料電池(SEFC)において、固体電解質(SE)層が酸素付かの他に、電子、ホール、プロンなどの伝導性を示す、つまり混合伝導性を示す場合、固体電解質の層と各電極との間では、

[0005]

のような反応がおこなわれている。ここで、Voは電解質中の酸素空孔、0o $^{X}$ は酸素空孔に酸素 $^{A}$ が収まった状態、 $e^{-}$ が電子、 $h^{+}$ がホールを意味する。

[0006]

上記の(f-2b)式からもわかるように、ホール 伝導性を示す電解質の層では、(f-1) 式の空気極側で生じたホール が燃料極側で電子と対消滅を起こし、SEFCの出力効率は低下する。また、電解質 (SE) 層に電子やプロトン の伝導性があると電極間の分極抵抗が増大し、やはりSEFCの出力効率は低下する。

[0007]

LaGa系ペロブスカイト型化合物固体電解質に代表される、ペロブスカイト型化合物固体電解質は、低温での酸素イオン伝導性に優れており、SEFCの低温作動化に有効な固体電解質材料であると考えられている。しかしながら、LaGa系ペロブスカイト型化合物固体電解質は、低温において混合伝導性を示すことから(600℃での酸素イオン輸率は90%程度)、SEFCの出力効率の低下が生じている。

[0008]

従って、SEFCの低温作動化のためには、低温での酸素付か伝導度が優れる ペロプスカイト型化合物固体電解質の混合伝導性を防ぎ、酸素付か輸率を高くする対策が必要である。

[0009]

【発明の目的】

本発明は、上述した従来の課題を解決するためになされたものであって、低温での酸素イオン伝導度が優れたペロブスカイト型化合物固体電解質の混合伝導性を防ぎ、酸素イオン輪率を向上し、固体電解質型燃料電池(SEFC)の出力効率を改善して、固体電解質型燃料電池(SEFC)の低温作動化を実現できるようにすることを目的としている。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明に係る固体電解質型燃料電池(SEFC)は、請求項1に記載しているように、ペロフ#スカイト型化合物固体電解質の層を含む固体電解質型燃料電池(SEFC)において、該ペロプスカイト型化合物固体電解質の層と空気極との間に、該S

EFCの使用条件下で、電解質の伝導担体であるイオン ,電子,ホール からなる伝導のうち、ホール による伝導の割合が、該ペロブスカイト型化合物固体電解質よりも小さい電解質の層を介在させた構成としたことを特徴としている。

# [0011]

同じく、本発明に係る固体電解質型燃料電池(SEFC)は、請求項2に記載しているように、ペロプスカイト型化合物固体電解質の層を含むSEFCにおいて、該ペロプスカイト型化合物固体電解質の層と燃料極との間に、該SEFCの使用条件下で、電解質の伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、電子による伝導の割合とプロトンによる伝導の割合の和が、該ペロプスカイト型化合物固体電解質よりも小さい電解質の層を介在させた構成としたことを特徴としている。

#### [0012]

同じく、本発明に係る固体電解質型燃料電池(SEFC)は、請求項3に記載しているように、ペロースが、型化合物固体電解質の層を含むSEFCであって、該ペロースが、型化合物固体電解質の層と空気極との間に、該SEFCの使用条件下で、電解質の伝導担体である付ン、電子、ホールからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合が、該ペロースが、型化合物固体電解質よりも小さい電解質の層を介在させ、且つ、該ペロースが、型化合物固体電解質の層と燃料極との間に、該SEFCの使用条件下で、電解質の伝導担体である付ン、電子、ホールからなる伝導のうち、電子による伝導の割合とプロースによる伝導の割合の和が、該ペロースが、型化合物固体電解質よりも小さい電解質の層を介在させた構成としたことを特徴としている。

#### [0013]

そして、本発明の請求項1ないし3に係る固体電解質型燃料電池(SEFC)においては、請求項4に記載しているように、請求項1ないし3におけるSEF Cのペロブスカイト型化合物固体電解質の層と空気極との間、あるいはペロブスカイト型化合物固体電解質の層と燃料極との間、あるいは、ペロブスカイト型化合物固体電解質の層と燃料極との間、あるいは、ペロブスカイト型化合物固体電解質の層と両電極との間に介在させる電解質の層の酸素イオン伝導量の逆数が、該ペロブスカイト型化合物固体電解質の層の酸素イオン伝導量の逆数が、該ペロブスカイト型化合物固体電解質の層の酸素イオン伝導量の逆数に比べて小さくなる層厚であるものとすることができる。

[0014]

また、本発明の請求項1に係る固体電解質型燃料電池(SEFC)においては、請求項5に記載しているように、請求項1におけるSEFCのペロブなが、型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の層厚は、

ペロブスカイト型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の酸素付ン伝導量の逆数をRc、

ペロプスカイト型化合物固体電解質の層の酸素付ン伝導量の逆数をRp、

ペロデスが 型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の伝 導担体である付か、電子、ホールからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合をTh + としたときに、

 $Rc < [[(1-Th^+)/T0i]-1] \times Rp$ 

の条件を満たす層厚であるものとすることができる。

[0015]

さらに、本発明の請求項2に係る固体電解質型燃料電池(SEFC)においては、請求項6に記載しているように、請求項2におけるSEFCのパロブなが、型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の層厚は、

へ。ロブスカト型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の酸素化ン伝導量の逆数をRa、

ペロブスカイト 型化合物固体電解質の層の酸素イオン 伝導量の逆数をRp、

ペロンスが小型化合物固体電解質の層の伝導担体であるイガン,電子, まールからなる 伝導のうち、酸素イガンによる伝導の割合をTOi、

ペプロプスが介型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の伝 導担体である付か,電子, ホール からなる伝導のうち、電子による伝導の割合を Te<sup>-</sup>、

ペロプスカイト型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の伝 導担体であるイオン,電子, ホールからなる伝導のうち、プロンによる伝導の割合を ТНі したときに、  $Ra < [[(1-Te^--THi)/TOi] -1] \times Rp$ 

の条件を満たす層厚であるものとすることができる。

[0016]

さらにまた、本発明の請求項3に係る固体電解質型燃料電池(SEFC)においては、請求項7に記載しているように、請求項3におけるSEFCのペロブスがト型化合物固体電解質の層と空気極および燃料極との間に介在させた電解質の層の層厚は、

ペロブスカイト型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の酸素イオン伝導量の逆数をRc、

へ。ロブスカイト型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質層の層の酸素イガン伝導量の逆数をRa、

ペロプスカイト 型化合物固体電解質の層の酸素イオン 伝導量の逆数をRp、

ペロプスカイト型化合物固体電解質の層の伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる 伝導のうち、酸素イオンによる伝導の割合をTOi、

ペロプスかか 型化合物固体電解質の層と空気極との間に介在させた電解質の層の伝 導担体である付か,電子,ホールからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合と、 ペロプスかか 型化合物固体電解質の層と燃料極との間に介在させた電解質の層の伝 導担体である付か,電子,ホールからなる伝導のうち、電子とプロンによる伝導の 割合の和のうちの大きい方の値をTb、

としたときに、

 $Rc+Ra < [[(1-Tb)/T0i]-1] \times Rp$ 

の条件を満たす層厚であるものとすることができる。

[0017]

そして、本発明の請求項1ないし7に係る固体電解質型燃料電池(SEFC)においては、請求項8に記載しているように、請求項1ないし7におけるパロプスカト型化合物固体電解質が、組成式La2-x-yLnxAyGa1-zBz03-0.5(x+y+z)(ここでLnはY,Yb,Gd,Sm,Nd からなる元素から選ばれた1種以上、AはSr,Ba,Caからなる元素から選ばれた1種以上、BはMg,Znからなる元素から選ばれた1種もしくは2種、x:0.05-0.15、y:0.05-0.15、z:0.05-0.25)で表されるLaGa系パロフ

\* スカイト 型化合物からなる固体電解質であるものとすることができる。

[0018]

# 【発明の作用】

前述のように、固体電解質の層が混合伝導性を示すと、ホールと電子の対消滅などにより、SEFCの出力効率は低下する。そこで、各電極と混合伝導性を示す ペロプスカイト型化合物固体電解質の層との間に、ホール伝導性、電子伝導性,あるいはプロトン 伝導性が小さい電解質を介在させたものとすることにより、電極間の(電解質の層を通じての)混合伝導性を抑制し、(f-2b)式の反応や電子・プロトンの伝導による電極間の分極抵抗の増加を防ぐ。この対策により、電極間の酸素材ン以外の伝導性を抑制し、つまり酸素材ン輸率が向上し、SEFCの出力効率が改善される。

#### [0019]

しかし、ペロプスカイト 型化合物固体電解質の層と電極との間に介在させる電解質の層の酸素付ン 伝導度が混合伝導性電解質のそれよりも小さい場合、積層した電解質の層の酸素付ン 伝導量の逆数が、ペロプスカイト 型化合物固体電解質の層単層に比べて大きくなり、SEFCの内部抵抗が増大し、出力効率が改善されない状況が生じることが挙げられる。

[0020]

このため、SEFCを構成する電解質の層のうち、ペロブな小型化合物固体電解質の層以外の電解質の層の酸素材ン伝導量の逆数が、ペロブな小型化合物固体電解質の層のそれよりも小さくなるよう、ペロブな小型化合物固体電解質の層以外の電解質の層の層厚を制御し、積層した電解質の層全体の酸素材ン伝導量の逆数が大きくなることを回避して、SEFCの出力効率を改善する。

[0021]

# 【発明の効果】

本発明による固体電解質型燃料電池 (SEFC) では、上述した構成としたことを特徴とするものであり、

(1) 請求項1,3に記載のように、酸素イオン伝導性に優れるペロブスカイト型 化合物固体電解質の層と空気極との間に、ホール伝導性が小さく、酸素イオン輸率の 高い電解質の層を介在させたもの、あるいは、請求項2,3に記載のように、燃料極との間に電子伝導性やプロン伝導性が小さく、酸素材ン輸率の高い電解質の層を介在させたものとすることで、高い酸素材ン伝導性を保ち、電解質の層の混合伝導性を抑制して酸素材ン輸率を高くすることが可能となり、SEFCの出力効率が改善される。

[0022]

(2) 請求項4ないし7に記載のように、 SEFCを構成する電解質の層のうち、ペロースが 型化合物固体電解質の層以外の電解質の層の酸素は 伝導量の逆数が、ペロースが 型化合物固体電解質の層のそれよりも小さくなるよう、ペロースが 型化合物固体電解質の層以外の電解質の層の層厚を制御することで、積層した電解質の層全体の酸素は 伝導量の逆数が大きくなることが回避され、 SEFCの内部抵抗の増大を防ぎ、 SEFCの出力効率が改善される。

[0023]

(3) 酸素材ン伝導度の高いLaGa系ペロブスカイト 型化合物固体電解質は、単体では90% 程度の酸素材ン 輸率(at 600 ℃) であるが、本発明のとおり、電極との間に、酸素材ン 輸率の高い電解質の層を介在させることにより、LaGa系の高い材ン伝導度を活かしたまま、電極間に酸素材ン以外の伝導担体が伝導することを抑制し、SEFCを構成する電解質の層全体の酸素材ン 輸率は高くなり、その効果として、SEFCの出力効率を改善することができる。

[0024]

# 【実施例】

以下、本発明の実施例について詳細に説明するが、本発明はこのような実施例のみに限定されないことはいうまでもない。

[0025]

#### (実施例1)

図1 に実施例1の概要図を示す。この実施例1のSEFC1は、ペロプスカイト 型化合物固体電解質2の両側に空気極3と燃料極4を有し、この固体電解質2と空気極3との間にイットリア 安定化ジルコニア(以下、YSZ)よりなる電解質5を介在させた構造を有するものである。

# [0026]

この場合の製法の例としては、 $^\circ$  ロブスか仆 型化合物固体電解質( $\mathrm{La_{0.75}^{Nd}}_{0.15}$   $\mathrm{Sr_{0.1}^{Ga}}_{0.8}^{Mg}_{0.2}^{O_{3-d}}$  ,  $\mathrm{La_{0.8}^{Sm}}_{0.1}^{Ba}_{0.1}^{Ga}_{0.8}^{Mg}_{0.2}^{O_{3-d}}$  ) 2 を焼結法により作製し、該 $^\circ$  ロブスか仆 型化合物固体電解質 2 の層 2 Lの片面に、例えば、RFス $^\circ$  ッタなどを用いてYSZ を成膜して電解質 5 の層 5 Lを形成する。このとき、YSZ 層 5 Lの層厚は、下記に示した条件を満たす層厚となるように作製した。

# [0027]

この電解質5の層5Lに対し、YSZ 面とペロプスカイト 型化合物固体電解質面との間にPt/Ag 電極3を形成し、酸素付ン 伝導度σ[S/cm]および酸素付ン 輸率T0i[%]の測定をおこなった。

# [0028]

このうち、酸素付ン伝導度は、大気中600 ℃において両電極間の抵抗率を測定し、その逆数を酸素付ン伝導度とした。そして、電解質中の電気伝導は、大気中600 ℃において100%の酸素付ン伝導と仮定した。また、酸素付ン輸率は、燃料極4 および空気極3 側にArt が スを流しながら600 ℃まで昇温し、Art が スを止めた後、燃料極4 側に加湿水素を、空気極3 側に空気を流し、30分放置後の両電極間の自然電位を測定した。その値の理論自然電位に対する百分率を酸素付ン輸率とした。

# [0029]

測定の結果、空気極3との間に、酸素付2輪率が99%以上のYSZ層5Lを介在させることで、電解質層全体の酸素付2伝導度はわずかに低下したが、ホールによる伝導を抑制できたことで、酸素付2輪率が改善された。このときの測定結果を表1の実施例1(1-a, 1-b)の欄に示す。

# [0030]

なお、ペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lの作製方法は焼結法だけに限らず、スパッタ, CVD, あるいは印刷法など、作製方法は問わない。また、YSZ 5の層5Lの作製方法もRFスパッタに限らず、CVDや印刷法など、作製方法は問わない。さらに、作製手順も、ペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lに、YSZ 5の層5Lを形成するのではなく、空気極3にYSZ 5の層5Lを作製した後に、ペ

ID スカイ 型化合物固体電解質2の層2L、燃料極4を形成するなど、作製手順は問わない。

[0031]

へ。ロブスカイ型化合物固体電解質2の層2Lと空気極3との間に介在させた電解質5の層5Lの層厚は、

 $Rc < [[(1-Th^+)/T0i]-1] \times Rp$  、 の条件を満たす層厚とする。ここで、Rp, Rc, T0i,  $Th^+$ は、

Rp:図1 (B) 中のペロプスカイト 型化合物固体電解質2の層2Lの酸素イオン 伝導量の逆数

Rc:図1(B)中のペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lと空気極3との間に介在させた電解質5の層5Lの酸素イヤン伝導量の逆数

T0i:図1(B)中のペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lの伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、酸素イオンによる伝導の割合(つまり、酸素イオン輸率)

Th<sup>+</sup>:図1(B)中のペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lと空気極3との間に介在させた電解質5の層5Lの伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合

[0032]

(実施例2)

図2に実施例2の概要図を示す。この実施例2のSEFC1は、ペロプスカイト型化合物固体電解質2の両側に空気極3と燃料極4を有し、この固体電解質2と空気極3との間に、Sm203 添加の酸化セリア (以下、SDC)よりなる電解質5を介在さた構造を有するものである。

[0033]

この場合の製法の例としては、 $^\circ$  ロブ スカ 仆 型化合物固体電解質( $\mathrm{La_{0.75}^{Nd}_{0.15}}$   $\mathrm{Sr_{0.1}^{Ga}_{0.8}^{Mg}_{0.2}^{O_{3-d}}}$   $_{0.8}^{\mathrm{Sm_{0.1}^{Ga}_{0.8}^{Mg}_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Sm_{0.1}^{Ga}_{0.8}^{Mg}_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{Mg_{0.2}^{O_{3-d}}}}$   $^{0.8}^{\mathrm{M$ 

[0034]

この電解質 5 の層に対し、SDC 面とペロブスカイト 型化合物固体電解質面との間に Pt/Ag 電極 3 を形成し、酸素イオン 伝導度 σ [S/cm] および酸素イオン 輸率TOi [%] の測定をおこなった。このときの酸素イオン 伝導度および酸素イオン 輸率の測定方法は、実施例 1 と同じ測定方法とした。

[0035]

測定の結果、空気極3との間に、ホール 伝導性の小さいSDC 5の層を介在させることで、電解質層全体の酸素イオン 伝導度はわずかに低下したが、ホール による伝導を抑制できたことで、酸素イオン 輸率が改善された。このときの測定結果を表1 の実施例2 (2-a, 2-b) の欄に示す。

[0036]

なお、ペロブスカイト 型化合物固体電解質2の層の作製方法は焼結法だけに限らず、スパッタ, CVD, あるいは印刷法など、作製方法は問わない。また、SDC 5の層の作製方法もスクリーン 印刷に限らず、スパッタやCVD など、作製方法は問わない。さらに、作製手順も、ペロブスカイト 型化合物固体電解質2の層に、SDC 5の層を形成するのではなく、空気極3にSDC 5の層を作製した後に、ペロブスカイト 型化合物固体電解質2の層、燃料極4を形成するなど、作製手順は問わない。

[0037]

(実施例3)

図3に実施例3の概要図を示す。この実施例3のSEFC1は、ペロプスカイト型 化合物固体電解質2の両側に空気極3と燃料極4を有し、この固体電解質2と燃料極4との間に、YSZよりなる電解質6を介在させた構造を有するものである。この場合の製法の例としては、ペロプスカイト型化合物固体電解質(La<sub>0.75</sub>Nd<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub>, La<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub>) 2を焼結法により作製し、該ペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lの片面に、例えば、RFスパッタなどを用いてYSZを成膜して電解質6の層6Lを形成する。このとき、YSZ層の層厚は、下記に示した条件を満たす層厚となるように作製した。

[0038]

この電解質6の層6Lに対し、YSZ面とペロブスカイト型化合物固体電解質面との

間にPt/Ag 電極を形成し、酸素付α 伝導度 σ [S/cm] および酸素付α 輪率T0i [%] の 測定をおこなった。このときの酸素付α 伝導度および酸素付α 輪率の測定方法は 、実施例1と同じ測定方法とした。

[0039]

測定の結果、燃料極4との間に、酸素付か輸率が99%以上のYSZ 6の層6Lを介在させることで、電解質層全体の酸素付か伝導度はわずかに低下したが、電子およびプロンによる伝導を抑制できたことで、酸素付か輸率が改善された。この

ときの測定結果を表1 の実施例3 (3-a, 3-b)の欄に示す。

なお、ペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lの作製方法は焼結法だけに限らず、スパッタ, CVD, あるいは印刷法など、作製方法は問わない。また、YSZ 6の層6Lの作製方法もRFスパッタに限らず、CVDや印刷法など、作製方法は問わない。さらに、作製手順も、ペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lに、YSZ 6の層6Lを形成するのではなく、燃料極4にYSZ 6の層6Lを作製した後に、ペロプ#スカイト型化合物固体電解質2の層2L、空気極3を形成するなど、作製手順は問わない。

[0040]

へ。ロブスか介型化合物固体電解質2の層2Lと燃料極4との間に介在させた電解質6の層6Lの層厚は、

 $Ra < [[(1-Te^--THi)/T0i] -1] \times Rp$ 

の条件を満たす層厚とすることが望ましい。ここで、Rp, Ra, T0i,  $Te^-$ , THiは、

Rp:図3 (B) 中のペロプスカイト 型化合物固体電解質2の層2Lの酸素付ン 伝導量の逆数

Ra:図3(B)中のペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lと燃料極4との間に介在させた電解質6の層6Lの酸素イオン伝導量の逆数

T0i:図図3(B)中のペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lの伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、酸素イオンによる伝導の割合(つまり、酸素イオン輸率)

Te : 図3 (B) 中のペロプスカイト 型化合物固体電解質2の層2Lと燃料極4との

間に介在させた電解質6の層6Lの伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、電子による伝導の割合

THi: 図3(B)中のペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lと燃料極との間に介在させた電解質6の層6Lの伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、プロトンによる伝導の割合

[0041]

# (実施例4)

図4に実施例4の概要図を示す。この実施例4のSEFC1は、ペロプスカイト型 化合物固体電解質の両側に空気極3と燃料極4を有し、この固体電解質2と空気 極3および燃料極4との間に、YSZよりなる電解質5,6を介在させた構造を有 するものである。

# [0042]

この場合の製法の例としては、 $^\circ$  ロブスか仆 型化合物固体電解質( $La_{0.75}^{\rm Nd}$ 0.15  $Sr_{0.1}^{\rm Ga}$ 0.8 $^{\rm Mg}$ 0.2 $^{\rm O}$ 3-d ,  $La_{0.8}^{\rm Sm}$ 0.1 $^{\rm Ba}$ 0.1 $^{\rm Ga}$ 0.8 $^{\rm Mg}$ 0.2 $^{\rm O}$ 3-d )  $^{\rm 2}$  を焼結法により作製し、該 $^\circ$  ロブスか仆 型化合物固体電解質  $^{\rm 2}$ 0の層  $^{\rm 2}$  Lの両面に、例えば、スケリーン 印刷法などを用いてYSZ を成膜して電解質  $^{\rm 5}$ 5、6の層  $^{\rm 5}$ 6 L,6 Lを形成する。このとき、YSZ 層の層厚は、下記に示した条件を満たす層厚となるように作製した。

# [0043]

この電解質 5, 6の層 5 L, 6 Lに対し、両YSZ 面にPt/Ag 電極 3, 4 を形成し、酸素付α 伝導度 σ [S/cm] および酸素付α 輸率TOi [%] の測定をおこなった。このときの酸素付α 伝導度および酸素付α 輸率の測定方法は、実施例 1 と同じ測定方法とした。

# [0044]

測定の結果、空気極 3 との間,燃料極 4 との間に、酸素 4 ない 輸率が 9% 以上の 4 以 4

[0045]

なお、ペロブスか小型化合物固体電解質2の層2Lの作製方法は焼結法だけに限らず、スパッタ,CVD,あるいは印刷法など、作製方法は問わない。また、YSZ 5,6の層5L,6Lの作製方法もスクリーン印刷に限らず、スパッタやCVDなど、作製方法は問わない。さらに、作製手順も、ペロブスか小型化合物固体電解質2の層2Lに、YSZ 5,6の層5L,6Lを形成するのではなく、空気極3にYSZ 5の層5Lを作製した後に、ペロブスか小型化合物固体電解質2の層2L、YSZ 6の層6L、燃料極4を形成するなど、作製手順は問わない。

[0046]

へ。ロブスが小型化合物固体電解質2の層2Lと空気極3および燃料極4との間に 介在させた電解質5,6の層5L,6Lの層厚は、

 $Rc+Ra < [(1-Tb)/T0i]-1] \times Rp$ 

の条件を満たす層厚とすることが望ましい。ここで、Rp, Rc, Ra, TOi, Tb は、

Rp:図4 (B) 中のペロプスカイト 型化合物固体電解質2の層2Lの酸素イオン 伝導量の逆数

Rc: 図4 (B) 中のペロプ なか 型化合物固体電解質2の層2Lと空気極3との間に介在させた電解質5の層5Lの酸素が、伝導量の逆数

Ra: 図4 (B) 中のペロプスカイト 型化合物固体電解質2の層2Lと燃料極4との間に介在させた電解質6の層6Lの酸素イオン 伝導量の逆数

T0i : 図4 (B) 中のペロプスカイト 型化合物固体電解質2の層2Lの伝導担体である付ン,電子,ホール からなる伝導のうち、酸素付ンによる伝導の割合(つまり、酸素付ン輪率)

Tb:図4 (B)中のペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lと空気極3との間に介在させた電解質5の層5Lの伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合と、ペロプスカイト型化合物固体電解質2の層2Lと燃料極4との間に介在させた電解質6の層6Lの伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、電子とプロトンによる伝導の割合の和のうちの大きい方の値

[0047]

(実施例5)

図5に実施例5の概要図を示す。この実施例5のSEFC1は、ペロースが10年 型化合物固体電解質の両側に空気極3と燃料極4を有し、この固体電解質2と空気極3との間にSDCよりなる電解質5の層を介在させると共に、ペロースが10年 型化合物固体電解質2と燃料極4との間にYSZよりなる電解質6の層を介在させた構造を有するものである。

[0048]

この場合の製法の例としては、ペロブスカイト型化合物固体電解質(La<sub>0.75</sub>Nd<sub>0.15</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub>, La<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.1</sub>Ba<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub>) 2を焼結法により作製し、該ペロブスカイト型化合物固体電解質2の層の片面に、例えば、スクリーン 印刷法などを用いてSDC を成膜して電解質5の層を形成する。また、該ペロブスカイト型化合物固体電解質2の層の反対面に、例えば、RFスパッタ などを用いてYSZ を成膜して電解質6の層を形成する。このとき、SDC 層, YSZ 層の層厚は、実施例4で示した条件を満たす層厚となるように作製した。

[0049]

この電解質 5, 6の層に対し、SDC 面、YSZ 面にそれぞれPt/Ag 電極 3, 4を形成し、酸素 dv 伝導度  $\sigma$  [S/cm] および酸素 dv 輸率TOi [%] の測定をおこなった。このときの酸素 dv 伝導度および酸素 dv 輸率の測定方法は、実施例 1 と同じ測定方法とした。

[0050]

測定の結果、空気極3との間に、ホール 伝導性の小さいSDC 5よりなる層を介在させ、燃料極4との間に、酸素材ン 輪率が99% 以上のYSZ 6よりなる層を介在させることで、電解質層全体の酸素材ン 伝導度はわずかに低下したが、ホール、電子、およびプロン による伝導を抑制できたことで、酸素材ン 輪率が改善された。このときの測定結果を表1 の実施例5 (5-a, 5-b)の欄に示す。

[0051]

なお、ペロプスカイト 型化合物固体電解質層の作製方法は焼結法だけに限らず、
スパッタ, CVD, あるいは印刷法など、作製方法は問わない。また、SDC 5よりな
る層の作製方法もスクリーン 印刷に限らず、スパッタ やCVD など、作製方法は問わない
。さらに、YSZ 6よりなる層の作製方法もRFスパッタ に限らず、CVD や印刷法など

、作製方法は問わない。さらにまた、作製手順も、ペロプスカイト型化合物固体電解質2の層に、SDC 5の層, YSZ 6の層を形成するのではなく、空気極3にSDC 5の層を作製した後に、ペロプスカイト型化合物固体電解質2の層、YSZ 6の層、燃料極4を形成するなど、作製手順は問わない。

[0052]

(比較例)

この比較例では、ペロプスカイト 型化合物固体電解質を単体で用い、空気極や燃料極との間に実施例1~5のごとき電解質5,6の層5L,6Lを介在させなかった場合について酸素イオン 伝導度および酸素イオン 輸率の測定を行った。このときの測定結果を表1の比較例(a,b)の欄に示す。

[0053]



	語	ペロプスカイト型化合物 - 固体電解質を単体で 用いた。		YSZを空気極側の電 一解質層として用い た。		SDCを空気極側の電 解質層として用い た。		圈	YSZを燃料極側の電解質層として用いた。		YSZを空気極関および 一燃料極関の電解質層 として用いた。		SDCを空気極側、 YSZを燃料極側の電 解質層として用い た。	
	44ン輪密 [Toi]	91 %	91 %	94 %	94 %	94 %	94 %	% 96	% 96	% 66	% 66	% 66	% 66	
従来例と実施例の特性比較	(お)伝導度[ロ]	0.018 S/cm	0.018 S/cm	0.017 S/cm	0.017 S/cm	0.018 S/cm	0.018 S/cm	0.017 S/cm	0.017 S/cm	0.016 S/cm	0.016 S/cm	0.017 S/cm	0.017 S/cm	
	複合電解質セル構造	Lao. 75Ndo. 15Sro. 1Gao. 8Mgo. 203-d	Lao. 8Smo. 1Bao. 1Gao. 8Mgo. 203-d	YS2 / Lao. 75Ndo. 15Sro. 1Gao. 8Mgo. 203-d	YS2 / Lao. 8Smo. 1Bao. 1Gao. 8Mgo. 203-d	SDC / Lao. 75Ndo. 15Sro. 1Gao. 8Mgo. 203-d	SDC / Lao. 8Smo. 1Bao. 1Gao. 8Mgo. 203-d	YSZ / Lao. 75Ndo. 15Sro. 1Gao. 8Mgo. 203-d	YS2 / Lao. 8Smo. 1Bao. 1Gao. 8Mgo. 203-d	Lao. 75Ndo. 15Sro. 1Gao. 8Mgo. 203-d / YSZ	/ Lao. 8Smo. 1Bao. 1Gao. 8Mgo. 203-d / YSZ	/ Lao. 75Ndo. 15Sro. 1Gao. 8Mgo. 203-d / YSZ	/ Lao. 8Smo. 1Bao. 1Gao. 8Mgo. 203-d / YSZ	
来例と実						 				7 Z S X	YSZ	/ Das	SDC	
然	区分	五 元 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日	<b>通</b>	1-a	1-b	2-a	2-b	3-8	图 3-b	(A) 4-a	4-p	5-a	5-b	

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1によるSEFCの模式図(図1の(A))および層厚条件の概念図(図1の(B))である。

# 【図2】

本発明の実施例2によるSEFCの模式図である。

# 【図3】

本発明の実施例3によるSEFCの模式図(図3の(A))および層厚条件の概念図(図3の(B))である。

# 【図4】

本発明の実施例4によるSEFCの模式図(図4の(A))および層厚条件の概念図(図4の(B))である。

# 【図5】

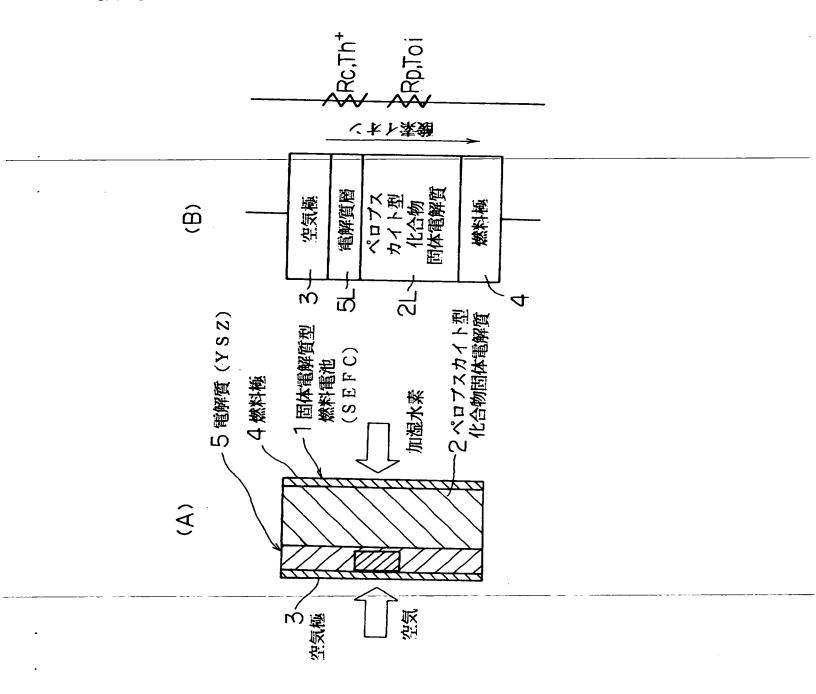
本発明の実施例5によるSEFCの模式図である。

# 【符号の説明】

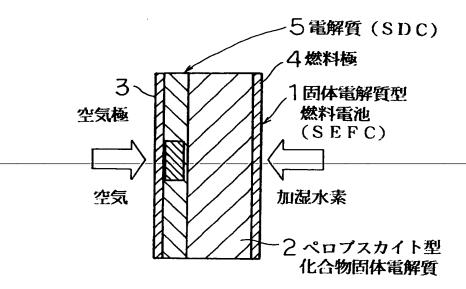
- 1 固体電解質型燃料電池 (SEFC)
- 2 ペロブスカイト型化合物固体電解質
- 2 L ペロブスカイト型化合物固体電解質層
- 3 空気極
- 4 燃料極
- 5 空気極との間の電解質
- 5 L 空気極との間の電解質層
- 6 燃料極との間の電解質
- 6 L 燃料極との間の電解質層

【書類名】 図面

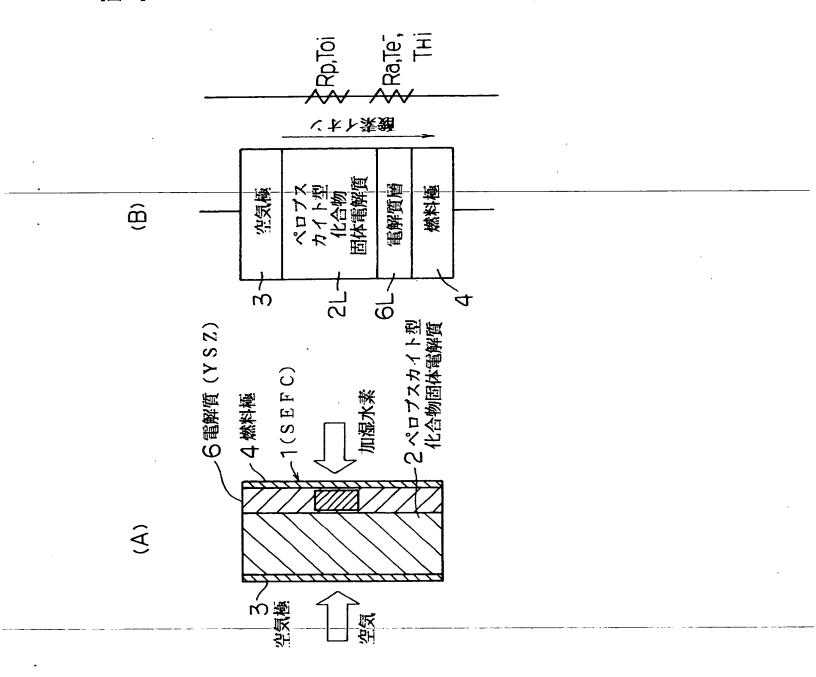
【図1】



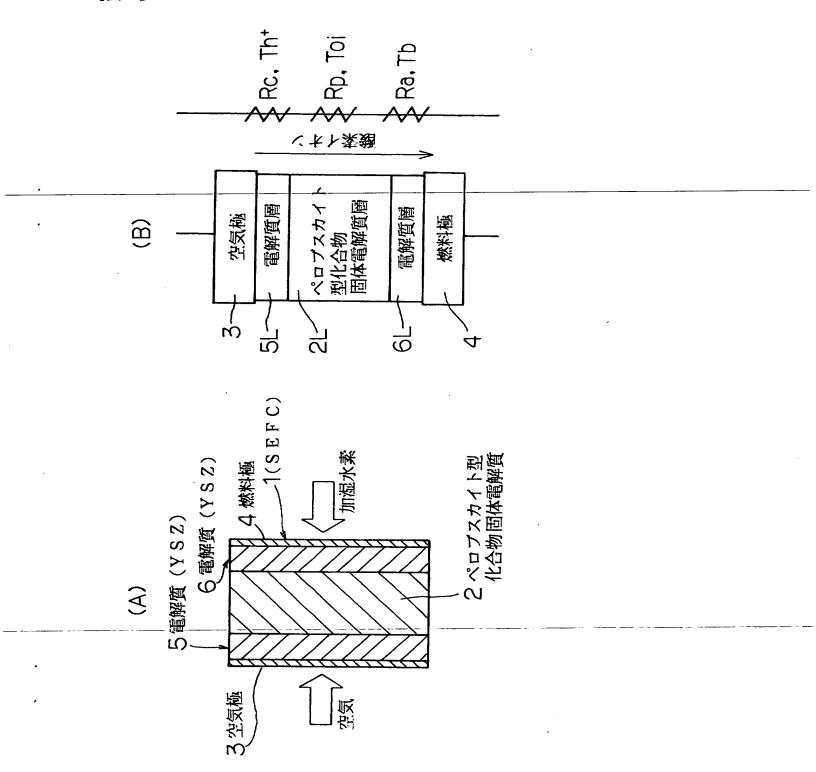
# 【図2】



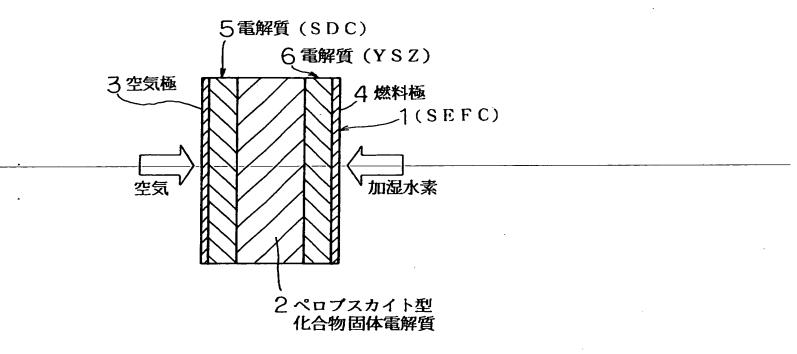
【図3】



【図4】



# 【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温での酸素イオン伝導度が優れたペロブスカイト型化合物固体電解質の混合伝導性を防ぎ、酸素イオン輸率を向上し、出力効率を改善して、固体電解質型燃料電池の低温作動化を実現できるようにする。

【解決手段】 ペロブスカイト型化合物固体電解質2の層2Lを含む固体電解質型燃料電池1ににおいて、ペロブスカイト型化合物固体電極質2の層2Lと空気極3との間に、固体電解質型燃料電池の使用条件下で、電解質の伝導担体であるイオン,電子,ホールからなる伝導のうち、ホールによる伝導の割合が、ペロブスカイト型化合物固体電解質よりも小さい電解質5の層5Lを介在させた。

【選択図】図1

# 出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由]——新規登録—

住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名 日産自動車株式会社